

PUB-NO: DE003617316A1  
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3617316 A1  
TITLE: Roll arrangement for paper machines  
PUBN-DATE: November 27, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MINO, IWA0	JP
IWASHITA, TOSHINOBU	JP

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SEIBU POLYMER KASEI KK	JP
DENKI KAGAKU KOGYO KK	JP

APPL-NO: DE03617316

APPL-DATE: May 23, 1986

PRIORITY-DATA: JP00800286A ( January 20, 1986) ,  
JP11048885A ( May 24, 1985)

INT-CL (IPC): D21F003/08

EUR-CL (EPC): D21F003/08

US-CL-CURRENT: 162/373

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=0> According to the invention, a roll arrangement for use in a paper machine is provided. The roll arrangement comprises a rotatable shaft and a roll, fixed to the shaft, for squeezing off the paper suspension and for squeezing water out of the paper

suspension. The roll consists of a hardened body of a hydraulic composition, which contains a hydraulic material as the main constituent. In addition, the hardened body contains particles of comminuted rock, having a strength which is at least equal to that of the hardened body. The compressive strength of the hardened body is not less than 588 bar (600 kp/cm<sup>2</sup>). <IMAGE>

---



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 36 17 316.9  
②② Anmeldetag: 23. 5. 86  
④③ Offenlegungstag: 27. 11. 86

DE 3617316 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
24.05.85 JP 60-110488 20.01.86 JP 61-8002

⑦① Anmelder:  
Seibu Polymer Chemical Co., Ltd.; Denki Kagaku  
Kogyo K.K., Tokio/Tokyo, JP

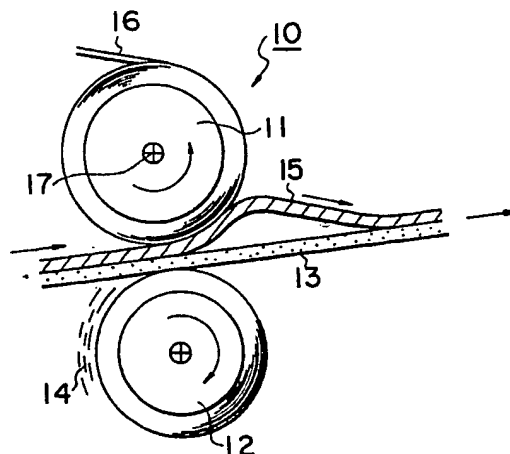
⑦④ Vertreter:  
Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;  
Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Groening,  
H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.; Schulz, R., Dipl.-Phys.  
Dr.rer.nat., Pat.- u. Rechtsanw., 8000 München

⑦② Erfinder:  
Mino, Iwao, Kamakura, Kanagawa, JP; Iwashita,  
Toshinobu, Aichi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Walzenanordnung für Papiermaschinen

Erfindungsgemäß wird eine Walzenanordnung zur Verwendung in einer Papiermaschine zur Verfügung gestellt. Die Walzenanordnung umfaßt eine drehbare Welle und eine an der Welle befestigte Walze zum Abpressen des Papierbreis und zum Auspressen von Wasser aus dem Papierbrei. Die Walze besteht aus einem gehärteten Körper aus einer hydraulischen Zusammensetzung, die ein hydraulisches Material als Hauptbestandteil enthält. Der gehärtete Körper enthält außerdem Teilchen aus zerkleinertem Stein mit einer Festigkeit, die mindestens gleich der des gehärteten Körpers ist. Die Druckfestigkeit des gehärteten Körpers beträgt nicht weniger als 588 bar (600 kp/cm<sup>2</sup>).



DE 3617316 A1

3617316

**STREHL SCHÜBEL-HOPF GROENING SCHULZ**  
PATENTANWÄLTE EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

DIPL.-ING. PETER STREHL  
DIPL.-CHEM. DR. URSULA SCHÜBEL-HOPF  
DIPL.-ING. HANS W. GROENING  
DIPL.-PHYS. DR. RÜTOER SCHULZ  
RECHTSANWALT

WIDENMAYERSTRASSE 17  
POSTFACH 22 08 45  
D-8000 MÜNCHEN 22  
TELEFON (089) 32 39 11  
TELEX 52 14 036 SSSM D  
TELECOPIER (089) 22 39 15

DEA-23 298

Walzenanordnung für Papiermaschinen

Patentansprüche

1. Walzenanordnung für den Pressenteil (10) einer Papiermaschine, mit einer an einer rotierenden Welle befestigten Walze zum Abpressen von Wasser aus dem Papierbrei, dadurch gekennzeichnet, daß die Walze (11) ein gehärteter Körper aus einer hydraulischen Zusammensetzung ist, der als Hauptbestandteil ein hydraulisches Material enthält und Teilchen aus zerkleinertem Stein mit einer Festigkeit, die gleich der oder höher als die Festigkeit des gehärteten Körpers ist, aufweist, wobei der gehärtete Körper eine Druckfestigkeit von nicht weniger als  $600 \text{ kp/cm}^2$  besitzt.
2. Walzenanordnung nach Anspruch 1, in der die hydraulische Zusammensetzung aus einem hydraulischen Material,

Teilchen von zerkleinertem Stein, einem Wasserreduktionsmittel und Wasser gebildet ist.

3. Walzenanordnung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ultrafeine Teilchen  
5 enthält und eine Druckfestigkeit von nicht weniger als 1000 kp/cm<sup>2</sup> besitzt.

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Walzenanordnung, die in einer Papiermaschine Anwendung findet. Insbesondere bezieht  
5 sich die Erfindung auf eine Walzenanordnung mit einer Walze, die aus einem gehärteten Körper aus einer hydraulischen Zusammensetzung mit hoher Festigkeit hergestellt ist.

Der in der Endstufe des Siebteils einer Papiermaschine  
10 erhaltene Papierbrei hat einen Wassergehalt von etwa 80 Gewichtsprozent. Der Pressenteil der Maschine hat die wichtige Funktion, aus dem Papierbrei möglichst viel Wasser abzapressen, bevor der Papierbrei dem darauffolgenden Trocknungsteil zugeführt wird.

15 Der Pressenteil besteht aus der zum Abpressen des Wassers dienenden Presseneinheit, die normalerweise mehrere Walzenpaare umfaßt, wobei die obere Walze und die untere Walze jedes Walzenpaares aus einer harten Walze  
20 und einer Walze, die mit einem elastischen Material, wie Kautschuk oder einem synthetischen Polymeren, überzogen ist, besteht.

Bisher hat man als harte Walzen Walzen aus Naturstein,  
25 wie Granit, oder aus Kunststein, die aus Hartkautschuk oder Syntheseharzen im Gemisch mit pulverförmigem Quarzsand und dergleichen ausgebildet wurden, eingesetzt. Diese Walzen haben entsprechende Nachteile. Die Walze aus Naturstein besteht aus einem Granitstück, welches  
30 unter Ausbildung eines rohrförmigen Körpers bearbeitet wurde, in dessen Bohrung eine Achse angebracht wurde. Eine solche Walze wird in weitem Umfang verwendet, weil sie als obere Walze zahlreiche vorteilhafte Eigenschaften besitzt, einschließlich einer glatten Oberfläche,  
35 von der der Papierbrei leicht abgeschält werden kann und weil sie Verschleißfestigkeit gegenüber dem Streichraker zeigt, der zum Abschaben des an der Walze haftenden

Papierbreis verwendet wird.

5 Mit dem Anstieg der Größe der Papiermaschinen wurde jedoch offensichtlich, daß eine mangelnde Versorgung mit unversehrtem Rohgranit mit überlegener Qualität besteht. Da Granit ein Material natürlichen Ursprungs ist, kann es nicht innerhalb vorgeschriebener Vertragszeiten beschafft werden, so daß die Planung der Vorrichtung behindert wird. Nachdem in jüngerer Zeit die Quellen für  
10 grünen oder rohen Granit erschöpft sind, ist es in vielen Ländern erforderlich geworden, steigende Mengen an grünem Granit zu importieren. Außerdem steigen die Kosten für den Abbau und Transport rapid. Darüberhinaus gibt es wegen der ungleichmäßigen Struktur nach dem Schleifvorgang einen hohen Anteil an Ausschuß, oder empfindliche  
15 Teile der Walzen brechen oder bilden Risse.

Andererseits hat man wegen der mangelnden Versorgung und der hohen Kosten von Naturstein und im Hinblick auf festgesetzte Bauzeiten Walzen aus Kunststeinen eingesetzt,  
20 die innerhalb der Anlage hergestellt werden können, soweit dadurch der Betrieb der Anlage nicht behindert wird, obwohl diese einige Nachteile aufweisen. Gegenwärtig ist die Anzahl der im Gebrauch befindlichen Kunststeinwalzen  
25 höher als die der Natursteinwalzen.

Da jedoch das verwendete Grundmaterial aus einem organischen Material besteht, wie aus Hartkautschuk oder Syntheseharz, und mit diesem anorganische pulverförmige  
30 Materialien, wie Quarzsandpulver, vermischt sind, unterscheidet sich die Walzenoberfläche merklich von der Oberfläche des Natursteins. So ist es vor allem schwierig, den Papierbrei von der Walze abzuschälen, was auf die Benetzbarkeit mit Wasser, die Oberflächenrauigkeit aufgrund der Teilchen von Quarzsand oder die Oberflächenrauigkeit, verursacht durch den Verschleiß durch den  
35 Streichraker zurückzuführen ist.

Obwohl zahlreiche Walzen aus Kunststeinen entwickelt wurden, kann in der Praxis keine dieser Walzen als obere Walze der ersten Preßwalzen von Papiermaschinen zum ständigen Gebrauch eingesetzt werden.

5

Andererseits wird die Härte der Walzen aus Kunststein bei Temperaturerhöhungen vermindert und im Hinblick auf die Härte sind diese den Walzen aus Naturstein unterlegen. Darüberhinaus besitzt eine Walze aus Kunststein ver-  
10 schlechtere Verschleißfestigkeit gegenüber dem Streich-  
raker und neigt darüberhinaus zur Bildung von Einschnitten durch den Streichraker (nipping).

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Wal-  
15 zenanordnung zur Verwendung in einer Papiermaschine zur Verfügung zu stellen, die eine Walze mit glatter Oberfläche aufweist, die verbesserte Verschleißfestigkeit gegenüber dem Streichraker zeigt, von der der Papierbrei  
glatt abgeschält werden kann und die durch Gießen  
20 kurzer Zeit mit Hilfe eines einfachen Verfahrens hergestellt werden kann.

Es ist außerdem Aufgabe der Erfindung, eine in einer  
Papiermaschine anwendbaren Walzenanordnung zur Verfügung zu  
25 stellen, die eine Walze enthält, deren Härte bei einem Temperaturanstieg nicht vermindert wird und die verbesserte Verschleißfestigkeit besitzt, aus der sich die  
zugemischten Zuschlagstoffe nicht ablösen und die daher  
keine Aufrauung der Oberfläche zeigt, die sonst die  
30 Eigenschaft des Ablösens des Papierbreis von der Walzen-  
oberfläche verschlechtert, obwohl die Walze aus einem künstlichen Material hergestellt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es außerdem, eine Walzenan-  
35 ordnung für eine Papiermaschine zu schaffen, die mit einer Walze versehen ist, die in einfacher und nicht aufwendiger Weise aus leicht zugänglichen Materialien hergestellt



werden kann.

Diese und andere Aufgaben und Gegenstände der Erfindung sind aus der nachstehenden Beschreibung in Verbindung  
5 mit der beigefügten Zeichnung ersichtlich.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Walzenanordnung zur Verwendung in einer Papiermaschine mit einer harten oberen Walze, die an einer drehbaren Welle befestigt ist  
10 und zum Auspressen des Wassers aus dem Papierbrei dient, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die harte Walze ein gehärteter Körper aus einer hydraulischen Zusammensetzung ist, der als Hauptbestandteil ein hydraulisches Material aufweist, und  
15 Teilchen aus zerkleinertem Stein mit einer Festigkeit, die mindestens gleich der Festigkeit des gehärteten Körpers ist, enthält, wobei die Druckfestigkeit des gehärteten Körpers nicht weniger als 600 kp/cm<sup>2</sup> (588 bar) beträgt.

20 Die Erfindung wird nachstehend im Zusammenhang mit der beigefügten Zeichnung erläutert. Diese Zeichnung ist eine schematische Seitenansicht, die teils im Schnitt gezeigt ist und die eine Walzenanordnung gemäß der Erfindung dar-  
25 stellt, die zum Abpressen von Wasser aus dem Papierbrei in einer Papiermaschine eingesetzt wird.

Im einzelnen bedeutet in Figur 1 das Bezugszeichen 10 im allgemeinen den zum Abpressen von Wasser dienenden Pressenteil einer Papiermaschine. Der zur Entwässerung  
30 dienende Pressenteil 10 besteht aus einer harten oberen Walze 11 und einer elastischen unteren Walze bzw. Bodenwalze 12. Zwischen diesen Walzen 11, 12 wird Papierbrei 15, aufgetragen auf einem Filzband 13, durchgeleitet, wobei das in dem Papierbrei enthaltene Wasser 14 abge-  
35 preßt wird. Da der Papierbrei direkt in Kontakt mit der harten oberen Walze 11 kommt und diese daher die Glätte der Papierbreioberfläche merklich beeinflußt, ist es

notwendig, daß der Papierbrei glatt von der Oberfläche der harten Walze abgelöst werden kann. Die Ziffer 16 bezeichnet einen Streichrakel zum Abschälen des anhaftenden Papierbreis. Es ist festzuhalten, daß das vorstehend beschriebene Verfahren üblich ist und daß beide Walzen 11, 12 als harte Walzen bezeichnet werden können.

Die erfindungsgemäße Walzenanordnung umfaßt eine drehbare Welle bzw. Achse 17 und eine Walze 11. Die Walze besteht aus einem gehärteten Körper aus einer hydraulischen Zusammensetzung im Gemisch mit Teilchen aus zerkleinertem Stein. Es ist erforderlich, daß der gehärtete Körper eine Druckfestigkeit von nicht weniger als 600 kp/cm<sup>2</sup> (588 bar) und vorzugsweise nicht weniger als 1000 kp/cm<sup>2</sup> (980,7 bar) aufweist. Wenn die Festigkeit des gehärteten Körpers weniger als 600 kp/cm<sup>2</sup> ist, lösen sich die Teilchen aus zerkleinertem Stein ab, so daß die Walze weniger abriebbeständig gegenüber dem Streichrakel 16 wird und es nicht mehr möglich ist, die angestrebten Ergebnisse zu erzielen. Der gehärtete Körper aus der hydraulischen Zusammensetzung mit einer Druckfestigkeit von nicht weniger als 600 kp/cm<sup>2</sup> besitzt im allgemeinen geeignete Abriebbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Ablösen der Teilchen aus zerkleinertem Stein. Obwohl ein derartiger gehärteter Körper selbst schlechte Widerstandsfähigkeit gegen das Einschneiden (nipping) des Streichrakels im Vergleich mit dem Naturstein, wie Granit, zeigt, werden erfindungsgemäß Teilchen aus zerkleinertem Stein mit einer Festigkeit, die gleich der oder höher als die des gehärteten Körpers ist, eingearbeitet, um das Einschneiden des Streichrakels in die Walze zu verhindern und um das Walzenmaterial widerstandsfähiger gegenüber dem Streichrakel zu machen.

Um den gehärteten Körper aus der hydraulischen Zusammensetzung mit einer Druckfestigkeit von nicht weniger als 600 kp/cm<sup>2</sup> herzustellen, ist es ausreichend, wenn eine hydraulische Zusammensetzung, die ein hydraulisches

Material, Teilchen aus zerkleinertem Stein, ein Wasser-  
verminderungsmittel (Wasserreduktionsmittel) und Wasser  
vermischt und unter Anwendung eines möglichst niederen  
Verhältnisses von Wasser zu hydraulischem Material aus-  
5 gehärtet werden. Der hydraulischen Zusammensetzung kann  
außerdem Calciumsulfat zugemischt werden. Darüberhinaus  
kann für die Alterung ein Autoklav angewendet werden.

10 Vorzugsweise hat der gehärtete Körper aus der hydraulischen Zusammensetzung eine Druckfestigkeit von nicht  
weniger als 1000 kp/cm<sup>2</sup> und eine Dichte von nicht weniger  
als 2,5.

15 Auch zur Herstellung eines solchen gehärteten Körpers ist  
es lediglich erforderlich, eine hydraulische Zusammen-  
setzung herzustellen, die ein hydraulisches Material,  
ultrafeine Teilchen, Teilchen aus zerkleinertem Stein,  
ein Wasserverminderungsmittel bzw. Wasserreduktionsmittel  
und Wasser enthält, das Gemisch zu verformen und zu härten,  
20 wobei ein möglichst niederes Verhältnis von Wasser zu  
hydraulischem Material und ultrafeinen Pulvertailchen an-  
gewendet wird.

25 Zu hydraulischen Materialien, die für die Zwecke der  
Erfindung verwendet werden, gehören verschiedene Zement-  
arten, mineralische Materialien, Kombinationen aus  
Materialien mit hydraulischer Aktivität und Aktivatoren  
und Gemische solcher Materialien. Zu Beispielen für Zemente  
gehören verschiedene Portlandzemente, wie normaler Port-  
30 landzement, hochfrühfester Portlandzement, Mittelhitze-  
Portlandzement, weißer Portlandzement und sulfatfester  
Portlandzement; verschiedene Ölquellenzemente, gemischte  
Zemente, wie Kieselsäurezement, Flugaschezement und  
Hochofenzement sowie Gemische solcher Zemente.

35

Zu geeigneten Beispielen für mineralische Materialien, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als hydraulisches Material vorliegen können, gehören

5  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ -Mineralien, feste Lösungen von  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  und Gemische solcher Materialien. Ein Beispiel für eine feste Lösung von  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  ist Alit, welches einen der mineralischen Hauptbestandteile von allgemeinen Zementen darstellt. Wenn auch von einzelnen Wissenschaftlern etwas unterschiedliche stöchiometrische Formeln angegeben  
10 wurden, ist die allgemein angenommene Formel dieser Verbindung  $\text{Ca}_{105}\text{Mg}_2\text{AlO}_{36}(\text{AlSi}_{35}\text{O}_{144})$ , wie von G. Yamaguchi und S. Takagi in Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cement, Tokyo, 1, 181 - 225 (1968) berichtet wurde, wobei gegebenenfalls andere Spuren-Bestandteile vorliegen können.

15 In Abhängigkeit von der Art und der Menge der Bestandteile, die in  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ -Mineralien und festen Lösungen von  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  vorhanden sein können, kommen zahlreiche verschiedene chemische Formeln in Frage. Die  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ -Mineralien und/oder festen Lösungen von  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , die erfindungsgemäß verwendet werden können, zeigen bei der Röntgenstrahlenbeugungsanalyse analytische Werte, die im allgemeinen mit denen von  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  und Alit übereinstimmen, wie sie in den JCPDS-Diagrammen aufgezeichnet sind.

25 Zu Materialien mit hydraulischer Aktivität gehören Hochofenschlacke, Flugasche und Gemische dieser Materialien. Ein solches Material hat im allgemeinen eine durchschnittliche Teilchengröße von 10 bis 30  $\mu\text{m}$  und besitzt als  
30 solches keine hydraulischen Eigenschaften, wird jedoch unter Bildung einer starren Masse gehärtet, wenn es mit einem Aktivator kombiniert wird. Aktivatoren, die mit solchen Materialien mit hydraulischen Eigenschaften vermischt werden können, um diese zu härten, sind auf dem  
35 Fachgebiet bekannt. Dazu gehören verschiedene Zemente, Calciumhydroxid, Calciumoxid, gebrannter Kalk, Calciumsulfoaluminat-Mineralien, verschiedene anorganische und

organische alkalische Salze bzw. Alkalisalze, wie Carbonate, Bicarbonate, Hydroxide, Silicofluoride und Natrium-, Lithium- und Kaliumsalze von Gluconsäure und Citronensäure sowie Calciumsulfate, d.h. Calciumsulfat-anhydrit, -halbhydrat und -dihydrat. Jeder der vorstehend erwähnten Aktivatoren kann entweder für sich angewendet werden oder es können zwei oder mehr dieser Aktivatoren in Kombination angewendet werden. Einer oder mehrere dieser Aktivatoren können in einer Menge zugesetzt werden, die in Abhängigkeit von den erforderlichen Eigenschaften und der speziellen Art oder Kombination des verwendeten Aktivators abhängt, wobei es wünschenswert ist, daß nicht mehr als 100 Gewichtsteile, vorzugsweise nicht mehr als 60 Gewichtsteile, eines Aktivators mit 100 Gewichtsteilen des Materials mit hydraulischer Aktivität vermischt werden. Ein besonders bevorzugtes Material mit hydraulischer Aktivität ist Hochofenschlacke.

Wenn eine Substanz, die beim Kontakt mit Wasser  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  freisetzt, wie Calciumhydroxid, Calciumoxid, gelöschter Kalk oder ein Zement als Aktivator zusammen mit den ultrafeinen Teilchen eingesetzt wird, wird dadurch die Fließfähigkeit der gesamten Zusammensetzung im Zusammenwirken mit der Funktion der ultrafeinen Teilchen und dem Wasserreduktionsmittel verbessert, wobei das Ergebnis erzielt wird, daß die ultrafeinen Teilchenunter der Einwirkung des Wasserreduktionsmittels gleichförmig zwischen den Teilchen des hydraulischen Materials verteilt werden und somit die Festigkeit der endgültigen verfestigten Masse merklich erhöht wird. Um die angestrebte Wirkung einer Verbesserung der Fließfähigkeit der Zusammensetzung durch Zugabe der Substanz, die beim Konatkt mit Wasser  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  freisetzt, zu erreichen, genügt es, eine sehr kleine Menge zuzugeben, so daß auf 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge aus dem hydraulischen Material und den ultrafeinen Teilchen nicht mehr als 1 Gewichtsteil,

vorzugsweise nicht mehr als 0,5 Gewichtsteil der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -freisetzenden Substanz zugefügt wird.

Die Kombination aus dem vorstehend genannten Material mit hydraulischer Aktivität und dem Aktivator ist nur leicht exotherm, so daß die thermische Rißbildung aufgrund der Reaktionswärme vermindert oder unterdrückt wird, und außerdem hat dieses Material weitere Vorteile insofern als die Kontraktion bei der Härtung oder Trocknung der Zusammensetzung vermindert ist und als die Zusammensetzung, die ein solches Material mit hydraulischer Aktivität enthält, verbesserte Chemikalienbeständigkeit besitzt.

Zusätzlich zu dem hydraulischen Material kann der erfindungsgemäß verwendeten Zusammensetzung ein Additiv, wie ein expandierender Zusatz, ein Härtungsbeschleuniger (Mittel zur raschen Härtung), ein Mischungszusatz zur Ausbildung hoher Festigkeit, ein Beschleuniger und ein Verzögerungsmittel zugesetzt werden. Bevorzugte expandierende Zusätze sind expandierende Mittel des Ettringit-Typs, wie "CSA #20" (Warenzeichen) der Denki Kagaku Kogyo K.K., gebrannter Kalk, insbesondere gebrannter Kalk, erhalten durch Brennen bei einer Temperatur von 1100 bis 1300°C mit einer durchschnittlichen Korngröße (Korndurchmesser) von nicht mehr als 10 µm. Zu Beispielen für bevorzugte Härtungsbeschleuniger (Mittel zur raschen Härtung) gehören Materialien des Calciumaluminat-Systems, wie Aluminiumoxidzemente oder Kombinationen aus Aluminiumoxidzementen mit Calciumsulfat, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen "Denka ES" von Denki Kagaku Kogyo K.K. und unter dem Warenzeichen "Jet Cement" von Onoda Cement Co., Ltd. erhältlich sind. Zu Beispielen für wirksame Mischungszusätze zur Ausbildung hoher Festigkeit gehören Materialien des Calciumsulfat-Systems, wie ein Material der Handelsbezeichnung "Denka -1000" der Denki Kagaku Kogyo K.K. und der Handelsbezeichnung "Asano Super Mix" der Nippon Cement Co., Ltd.

Zu Beispielen für Beschleuniger gehören Chloride, wie Calciumchlorid, Thiocyanate, Nitrite, Chromate und Nitrate. Zu Beispielen für Verzögerungsmittel gehören Saccharide, lösliche Dextrine, organische Säuren und deren Salze, wie Gluconsäure und Gluconsäuresalze, sowie anorganische Salze, wie Fluoride.

Die ultrafeinen Teilchen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, haben vorzugsweise eine durchschnittliche Teilchengröße, die mindestens um eine Größenordnung kleiner als die durchschnittliche Teilchengröße des hydraulischen Materials ist, dessen Teilchengröße im allgemeinen im Bereich von 10 bis 30  $\mu\text{m}$  liegt. So ist es speziell wünschenswert, daß die durchschnittliche Teilchengröße der ultrafeinen Teilchen nicht mehr als 3  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise nicht mehr als 1  $\mu\text{m}$ , beträgt, wobei der bevorzugte untere Grenzwert bei etwa 0,1  $\mu\text{m}$  liegt. Besonders bevorzugt wird ein Korngrößenbereich von 0,1 bis 1  $\mu\text{m}$ . Durch Zugabe der ultrafeinen Teilchen wird die Ausbildung der Festigkeit verbessert und die Fließfähigkeit der Zusammensetzung erhöht. Zu Beispielen für bevorzugte ultrafeine Teilchen gehören Siliciumdioxid-Staub oder silicathaltiger Staub, die als Nebenprodukte bei der Siliciumherstellung erhalten werden, Silicium enthaltende Legierungen oder Zirkonoxid. Weitere Materialien, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, umfassen Calciumcarbonat, Silicagel, Opal-Siliciumdioxid (opalic silica), Flugasche, Hochofenschlacke, Titandioxid und Aluminiumoxid. Auch beliebige Mineralien der Klasse  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  und feste Lösungen von  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  können zur Form von ultrafeinen Teilchen pulverisiert werden und ebenfalls als ultrafeine Teilchen für die erfindungsgemäße Zusammensetzung verwendet werden.

Die Hydratisierungskontraktion der Zusammensetzung kann in wirksamer Weise durch Verwendung von ultrafeinen Teilchen von Opal-Siliciumdioxid, Flugasche und Hochofenschlacke unterdrückt werden, die durch Pulverisieren

der genannten Materialien unter gemeinsamer Anwendung eines Klassierungs-Abscheiders und einer Pulvermühle hergestellt wurden.

- 5      Zwei oder mehr verschiedene Arten von ultrafeinen Teilchen können in Kombination eingesetzt werden. So können beispielsweise 100 Gewichtsteile ultrafeines Opal-Siliciumdioxid, Flugasche oder Hochofenschlacke mit nicht mehr als 75 Gewichtsteilen Gasphasen-Kieselsäureteilchen  
10      (silica fume particle) vermischt und als ultrafeine Teilchen-Komponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzung einverleibt werden.

- Die ultrafeinen Teilchen werden vorzugsweise in einer  
15      solchen Menge eingesetzt, daß 60 bis 95 Gewichtsteile des hydraulischen Materials mit 5 bis 40 Gewichtsteilen der ultrafeinen Teilchen vermischt werden, vorzugsweise in der Menge, daß 65 bis 90 Gewichtsteile des hydraulischen Materials mit 10 bis 35 Gewichtsteilen der ultrafeinen  
20      Teilchen gemischt werden.

- Wenn die Menge der ultrafeinen Teilchen weniger als 5 Gewichtsteile beträgt, wird die Festigkeit der gehärteten Zusammensetzung nicht in zufriedenstellender Weise verbessert, während bei einer Menge der ultrafeinen Teilchen von mehr als 40 Gewichtsteilen die Fließfähigkeit der gekneteten Zusammensetzung bis auf einen solchen Wert vermindert werden kann, daß Schwierigkeiten bei dem Verformungsvorgang auftreten und die Festigkeit der gehärteten Zusammensetzung bis auf einen ungeeigneten Wert  
25      vermindert wird.  
30      vermindert wird.

- Das erfindungsgemäß eingesetzte Wasserreduktionsmittel bzw. Wasserverminderungsmittel ist ein oberflächenaktives Mittel, welches hohe Dispergierbarkeit zeigt und welches  
35      einem hydraulischen Material in großer Menge zugesetzt werden kann, ohne daß dieser Zusatz mit übermäßig frühem oder verzögertem Abbinden verbunden ist und ohne daß



übermäßige Lufteinschlüsse verursacht werden. Zu Beispielen für Wasserreduktionsmittel, die vorzugsweise in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorliegen können, gehören solche, die überwiegend aus Salzen von Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, aus Salzen des Kondensationsprodukts von Alkyl-  
5 naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, aus Salzen des Kondensationsprodukts von Melaminsulfonsäure und Formaldehyd, hochmolekularen Ligninsulfonaten und Polycarboxylaten bestehen. Unter Berücksichtigung der Wirkung zum  
10 Verbessern der Fließfähigkeit und aus wirtschaftlichen Überlegungen wird bevorzugt, Salze von Kondensationsprodukten aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder Salze von Kondensationsprodukten aus Alkyl-naphthalinsulfonsäuren und Formaldehyd zu verwenden. Vorzugsweise  
15 werden nicht mehr als 10 Gewichtsteile, insbesondere 1 bis 5 Gewichtsteile, des Wasserreduktionsmittels zu 100 Gewichtsteilen des hydraulischen Materials zugesetzt. Das Wasserreduktionsmittel wird mit dem Ziel zugesetzt,  
20 eine Zusammensetzung mit niederem Verhältnis von Wasser zu (hydraulischem Material plus gegebenenfalls ultrafeinen Teilchen) herzustellen, aber der Zusatz des Wasserreduktionsmittels in einer Menge von mehr als 10 Gewichtsteilen kann die Härtung der Zusammensetzung beeinträchtigen.  
25 Erfindungsgemäß kann das Wasserreduktionsmittel mit ultrafeinen Teilchen kombiniert werden, so daß eine hydraulische Zusammensetzung gebildet wird, die ausreichendes Fließvermögen zur Verformung mit Hilfe eines üblichen Verformungsvorgangs besitzt, selbst wenn das Ver-  
30 hältnis von Wasser zu (hydraulischem Material plus ultrafeine Teilchen) nicht mehr als 25 % beträgt.

Obwohl eine gewisse Wassermenge zum Verformen der Zusammensetzung notwendig ist, sollte der Wassergehalt so  
35 klein wie möglich sein, damit ein gehärteter Formkörper mit hoher Festigkeit erhalten wird, und es wird bevorzugt, daß zu 100 Gewichtsteilen des hydraulischen

Materials 8 bis 35 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 25 Gewichtsteile Wasser zugefügt werden. Falls ultrafeine Teilchen zusätzlich verwendet werden, werden zu 100 Gewichtsteilen des Gemisches aus hydraulischem Material und ultrafeinen Teilchen 10 bis 30 Gewichtsteile, vorzugsweise 12 bis 25 Gewichtsteile, Wasser zugefügt. Es wird schwierig, ein gehärtetes Produkt mit hoher Festigkeit zu erhalten, wenn mehr als 30 Gewichtsteile Wasser zugefügt werden, während Schwierigkeiten beim Verformen der Zusammensetzung nach üblichen Verfahren, wie Gießverfahren, auftreten, wenn die zugesetzte Wassermenge weniger als 10 Gewichtsteile beträgt. Der Wassergehalt ist jedoch nicht immer auf den angegebenen Bereich begrenzt, denn es ist beispielsweise möglich, daß eine Zusammensetzung, der weniger als 10 Gewichtsteile Wasser zugefügt worden sind, mit Hilfe eines Formpreß-Verfahrens verformt wird. Die Zusammensetzung gemäß der Erfindung kann mit Hilfe irgendeines beliebigen Verfahrens verformt werden, welches sich zum Verformen von üblichen Zement- bzw. Betonzusammensetzungen eignet, einschließlich mit Hilfe des Extrusions- bzw. Strangpreßverfahrens.

Die Art der Teilchen von zerkleinertem Stein unterliegt keiner Beschränkung, vorausgesetzt, daß die mechanische Festigkeit dieser Teilchen gleich der oder höher als die des gehärteten Körpers aus der hydraulischen Zusammensetzung ist. Beispielsweise haben diese Teilchen eine Mohs-Härte von nicht weniger als 5. Zu geeigneten Beispielen für diese Teilchen aus zerkleinertem Stein gehören Urgesteine, wie Granit, Gesteine, wie Sedimentgesteine oder metamorphe Gesteine, Natursteine, die gesteinsbildende Mineralien sind, wie Quarz oder Feldspat, zerkleinerter Stein, wie Schlacke, oder Keramik, die verwendet werden können.

Vor allem Granit wird als Material für die Teilchen aus zerkleinertem Stein, die erfindungsgemäß eingesetzt

werden, wegen seiner hydrophilen und lipophilen Eigenschaften und wegen der wohlausgewogenen Oberflächeneigenschaften, die Quarzsand, Feldspat und Glimmer zukommen, aus denen Granit gebildet ist, am stärksten  
5 bevorzugt. Die Teilchengröße des zerkleinerten Steins kann in der gleichen Größenordnung wie die der üblichen Zementzuschläge liegen. Vorzugsweise ist die Teilchengröße kleiner als etwa 13 mm und insbesondere liegt sie im Bereich von 2 bis 6 mm. Es ist zwar bevorzugt, daß der  
10 zerkleinerte Stein in einer möglichst hohen Menge eingesetzt wird, es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Verformbarkeit nicht verschlechtert wird. Der praktisch bevorzugte Mengenbereich für den zerkleinerten Stein beträgt das 0,5- bis 5-fache, vorzugsweise das 1- bis  
15 2,5-fache, der Menge des Gemisches aus dem hydraulischen Material oder aus dem hydraulischen Material plus ultrafeinen Teilchen.

Wenn die vorstehend beschriebenen Bestandteile miteinander verknetet und zu einer Walze verformt werden, wird  
20 bevorzugt, daß das Kneten und Vergießen unter vermindertem Druck (erzeugt durch eine Saugpumpe) durchgeführt wird, so daß Luftblasen, die während des Verfahrens eingetragen worden sein können, in möglichst hohem Ausmaß  
25 entfernt werden. Zum Verformen können Verfahren durch Rüttelstampfen, durch Schleuderguß oder durch Schleudervibrations-Verformen angewendet werden. Es ist außerdem wünschenswert, ein sogenanntes vorgepacktes Aufbausystem anzuwenden, bei dem Mörtel in die vorher miteinander  
30 vereinigten Zement-Zuschlagstoffe eingespritzt wird.

Nachdem das geformte Produkt gealtert und gehärtet worden ist, wird es aus der Form entnommen. Wenn in der erfindungsgemäßen hydraulischen Zusammensetzung ultra-  
35 feine Teilchen und ein Wasserreduktionsmittel enthalten sind und wenn die geringstmögliche Menge an Wasser verwendet wird, d.h. eine Wassermenge, die etwa ausreicht, um

die Poren des hydraulischen Materials zu füllen, kann als Produkt ein gehärteter Körper aus der hydraulischen Zusammensetzung mit extrem hoher mechanischer Festigkeit erhalten werden. Da das Produkt außerdem überlegene Oberflächen-Übertragungseigenschaften besitzt, d.h. da das Produkt eine Oberflächenphase der gleichen Art wie die innere Formoberfläche aufweist, besitzt die Walze nach dem Herausnehmen aus der Form eine Oberfläche, die außerordentlich glatt ist und überlegen mechanische Festigkeit zeigt, vorausgesetzt, daß die innere Formoberfläche, die in Kontakt mit der hydraulischen Zusammensetzung kommt, aus einem Material mit extrem glatter Oberfläche, beispielsweise aus rostfreiem Stahl, gebildet ist.

Unabhängig davon, ob die Oberfläche nach dem Verformen rauh oder glatt ist, kann die Oberfläche geschliffen und poliert werden, um die Teilchen aus zerkleinertem Stein freizulegen, wobei die Walze mit einer glatten Spiegeloberfläche versehen werden kann, die der Oberfläche der aus Naturstein hergestellten Walze ähnlich ist. Da der erfindungsgemäße gehärtete Körper zerbrechlich sein kann und im wesentlichen keine plastische Verformung zeigt, ist es möglich, ihm verbesserte Reißbildungsbeständigkeit zu verleihen, wenn verschiedene Fasern oder Netzmaterialien als Verstärkungsmaterialien zugemischt werden. Zu Beispielen für Fasern, die sich zu diesem Zweck eignen, gehören verschiedene natürliche und synthetische Mineralfasern, wie Stahlfasern, Fasern aus rostfreiem Stahl, Asbestfasern und Aluminiumoxidfasern, Kohlenstofffasern, Glasfasern, natürliche und synthetische organische Fasern, wie Propylen-, Vinyl-, Acrylnitril-, Polyamid-Synthesefasern und Cellulosefasern. Es ist außerdem möglich, andere Verstärkungsmaterialien, die üblicherweise zu diesem Zweck angewendet werden, einzusetzen. Zu Beispielen für die letzteren gehören Stahlstäbe oder FRP-Stäbe (faserverstärkte Polymerstäbe).

Erfindungsgemäße Beispiele

Die in der nachstehenden Tabelle gezeigte Zusammensetzung wurde in drei Schichten unterteilt und durch Verpressen zu einem Hohlrohr verformt (1,7 m Durchmesser, 60 cm Wandstärke und 2 m Länge). Zur Verformung wurde ein Gußeisenrahmen eingesetzt und das Verformen erfolgte durch die Zentrifugal-Vibrationsverformungsmethode. Nachdem das Rohr vier Stunden lang bei 20°C gehärtet worden war, wurde es in Wasserdampf bei 80°C während vier Stunden gealtert, wonach es über Nacht bei Raumtemperatur abkühlen gelassen und aus der Form entfernt wurde. Es wurde dann zwei Wochen lang an der Atmosphäre gealtert, wonach die Oberfläche zur Ausbildung einer Spiegelfläche poliert wurde, so daß eine geeignete obere Walze erhalten wurde. Die Prüfung der Druckfestigkeit erfolgte an einer Probe (10 cm Durchmesser, 20 cm Länge). Die gebildete Walze wurde anstelle der üblichen oberen Walze aus Naturstein (Granit) im Pressenteil einer Papiermaschine angewendet. Es wurde festgestellt, daß der Papierbrei glatt von der erfindungsgemäßen Walze abgeschält werden konnte, wie es bei einer Granitwalze der Fall ist. Die erfindungsgemäße Walze zeigte außerdem eine Beständigkeit gegenüber dem Streichraker, die mit der einer Granitwalze vergleichbar war, und konnte daher ohne Schwierigkeiten angewendet werden. Danach wurde die Form mit einem Streifen aus rostfreiem Stahl einer Dicke von etwa 1 cm ausgekleidet, dessen innere Fläche eine Spiegelfläche war, und dieser Streifen wurde mit der inneren Formoberfläche verbunden. Die in dieser Form hergestellte Walze konnte unmittelbar als obere Walze angewendet werden, ohne daß es notwendig war, die Walzenoberfläche nach der Alterung zu polieren.

Ähnlich gute Ergebnisse wurden mit Hilfe einer Walze erzielt, die in gleicher Weise wie vorstehend beschrieben und unter Verwendung von Quarzsand hergestellt worden war, wobei der Quarzsand ein Gewichtsverhältnis

der Korngrößengruppe von nicht mehr als 5 mm zu der Korngrößengruppe im Bereich von 5 bis 10 mm von 1:1 hatte.

5

Tabelle

10

Zusammensetzung (Gewichtsteile)					Druckfestigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )	
Wasser	Zement	ultrafeine Teilchen	Wasserreduk- tionsmittel	Teilchen aus zer- kleiner- tem Stein	Nach Dampf- alterung	14 Tage nach Dampfalierung
20	80	20	2	200	873	1043

15

20

Zement: Normaler Portlandzement (Produkt der Sumitomo Cement Co., Ltd.)

25

Ultrafeine Teilchen: Dampfphasenkieselsäure (Produkt der Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.)

30

Wasserreduktionsmittel: Kondensationsprodukt von  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure und Formalin (hergestellt und vertrieben von Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Warenzeichen "Selflow 110P")

35

Teilchen aus zerkleinertem Stein: Zerkleinerter Granit (Gewichtsverhältnis der Korngrößengruppe von nicht mehr als 5 mm zu der im Bereich von 5 bis 10 mm beträgt 1:1)

-20-

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3617316

Nummer:

36 17 316

Int. Cl. 4:

D 21 F 3/08

Anmeldetag:

23. Mai 1986

Offenlegungstag:

27. November 1986

- 21 -

23. 11. 86

# FIG. 1

